

JP-A-7-176846 discloses a double-sided printed wiring board (Fig. 1) and a multilayer printed wiring board (Figs. 3(b), 4(b)) having reliable via-hole interconnection. The boards are made as follows. Conductive compound 203, which is solvent-free liquid, is prepared by dispersing conductive filler having predetermined performance into epoxy resin having predetermined characteristics. Subsequently, the conductive compound 203 is packed in a via-hole. From the viewpoint of the purpose of this invention, the conductive compound 203 must have a high conductive filler content because it is necessary to reduce resistance of the connecting via-hole by enhancing inter-conductive-filler contact and to hold reliability in conductance even when the board incurs deformation due to thermal or mechanical stress. In this invention, the conductive paste compound 203 packed in the via-hole is composed of 80 - 92 weight % conductive filler having 0.5 - 20  $\mu$ m mean particle size and 0.1 - 1.5 m<sup>2</sup>/g specific surface, 8 - 20 weight % liquid epoxy resin having viscosity equal to or lower than 15 Pa•sec at room temperature and epoxy function group equal to or more than two, and 0.5 - 5 weight % curing agent. The compound 203 is characterized in that the viscosity thereof is 2,000 Pa•sec or lower and, the volatilizing amount thereof is 2.0 weight % or lower.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-176846

(43) 公開日 平成7年(1995)7月14日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/09		D 6921-4E		
B 3 2 B 7/02	1 0 4	7148-4F		
27/04		Z 8413-4F		
27/38		7421-4F		
C 0 8 J 3/20	C F C B			

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-257804

(22) 出願日 平成6年(1994)10月24日

(31) 優先権主張番号 特願平5-272618

(32) 優先日 平5(1993)10月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-272619

(32) 優先日 平5(1993)10月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 川北 晃司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

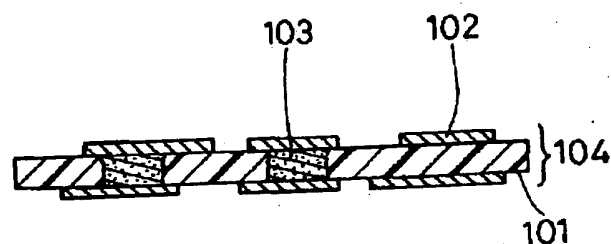
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピアホール充填用導体ペースト組成物並びにそれを用いた両面及び多層プリント基板とその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 平均粒径が0.5 ~ 20  $\mu$ mで、その比表面積が0.1 ~ 1.5m<sup>2</sup>/gの導体フィラー80~92重量%、常温粘度15 Pa・sec 以下で2ヶ以上のエポキシ基を含有した液状エポキシ樹脂8 ~ 20重量%、硬化剤0.5 ~ 5 重量%からなる組成物であって、その粘度が2,000Pa・sec以下でかつ揮発量が2.0 重量%以下であるピアホール充填用導体ペースト組成物とすることにより、スルーホールメッキ技術を用いることなく電極層間のインナピアホールホール接続を行うことが可能な充填用ペースト及びそれを用いたプリント基板を提供する。

【構成】 銅などの金属粒子103、エポキシ樹脂、硬化剤、必要に応じて分散剤から成り、高シエア下でも低粘度で低揮発量の充填ペーストを用いて、穴が開けられた積層基材101に充填し、両側102の銅箔とともに、加熱加圧後両面が電氣的にインナピアホール接続がなされたプリント基板104を得る。



1 0 1 積層基材

1 0 2 加工後の銅箔

1 0 3 導電粒子

1 0 4 両面プリント基板

【請求項23】エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一つの液状エポキシ樹脂である請求項17に記載の両面プリント基板の製造方法。

【請求項24】液状エポキシ樹脂が、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ樹脂を10重量%以上含有する請求項17に記載の両面プリント基板の製造方法。

【請求項25】液状エポキシ樹脂が、ビスフェノールA及びビスフェノールFから選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂50重量%以下と、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ等量300～600g/eqの範囲のエポキシ樹脂50重量%以上の組成物である請求項17に記載の両面プリント基板の製造方法。

【請求項26】硬化剤が、アミン系硬化剤、尿素系硬化剤、酸無水物系硬化剤、及び芳香族アミン系（アミンアダクト）硬化剤から選ばれる少なくとも一つの硬化剤である請求項17に記載の両面プリント基板の製造方法。

【請求項27】プリント基板の製造に用いられるプリブレグにあらかじめビアホールを形成しこのビアホールに、(a)平均粒径が0.5～20 $\mu$ mで、その比表面積が0.1～1.5m<sup>2</sup>/gの導体フィラー80～92重量%、(b)常温粘度15Pa $\cdot$ sec以下で2ヶ以上のエポキシ基を含有した液状エポキシ樹脂4.5～20重量%、(c)硬化剤0.5～5重量%からなる組成物であって、(d)その粘度が2,000Pa $\cdot$ sec以下でかつ揮発量が2.0重量%以下である導体ペースト組成物を充填した後、(e)両面プリント基板の上下に配置し、さらに前記プリブレグの最外層に銅箔を挟んで加熱加圧後、銅箔をエッチングするか、または両面プリント基板を上下に配置し、加熱加圧して回路を形成することを特徴とする多層プリント基板の製造方法。

【請求項28】プリブレグがアラミド繊維と熱硬化性樹脂の複合材である請求項27記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項29】プリブレグがアラミド不織布に熱硬化性エポキシ樹脂を含浸したシートである請求項27記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項30】前記(a)～(c)の組成物100重量部に対し、さらに分散剤を0.01～1.5重量%含有する請求項27に記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項31】導体フィラーが、金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛から選ばれる少なくとも一つの微粒子である請求項27に記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項32】導体フィラーが、その表面酸素濃度が1.0重量%以下の銅である請求項27に記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項33】エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一つの液状エポキシ樹脂である請求項27に記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項34】液状エポキシ樹脂が、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ樹脂を10重量%以上含有する請求項27に記載の多層プリント基板の製造方法。

【請求項35】液状エポキシ樹脂が、ビスフェノールA及びビスフェノールFから選ばれる少なくとも一つのエポキシ樹脂50重量%以下と、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ当量300～600g/eqの範囲のエポキシ樹脂50重量%以上の組成物である請求項27に記載の多層プリント基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はビアホール充填用導体ペースト組成物と、それを用いた両面プリント基板および多層プリント基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、小型化に伴い、回路基板には高多層、高密度化が求められている。1C間や部品間を最短距離で結合できる基板の層間の接続方式としてインナビアホール接続によって、高密度化が図れることが知られている。一般のガラスエポキシ多層基板に用いられるようなスルーホール接続においては、貫通孔にメッキすることで接続を行うため、必要な層間のみの接続は困難であり、また基板最上層に電極のランドを有する構成のため、その部分に表面実装部品の電極ランドを構成することができないことからこれらの制約により実装密度を上げることは難しい。これらを解決する方法として貫通孔でなく、基板の半分までの孔を開け貫通孔を減らす方法や、スルーホールに導体ペーストを充填し更にメッキする工程にて基板最上層の孔を塞ぎ、実装密度を向上させる方法などが行われているが、製造工程が複雑になりコストならびに量産性が課題となる。これに対して、インナビアホール接続では、必要な各層間のみの接続が可能であり、さらに基板最上層にも貫通孔がなく実装性も優れている。

【0003】しかしこの接続方式を樹脂基板（例えば、ガラスエポキシ基板）に適用した例では、両面基板では低粘度の溶剤型銀ペーストを貫通孔に印刷法を用いて埋め込み、乾燥硬化させ導通をとる基板があるが、その接続固有抵抗値は10-3 $\Omega$ ・cm程度と高く、またヒートサイクル等の耐熱衝撃における信頼性が乏しい。

【0004】従来から導体ペーストの低粘度化の方法は、導体フィラー量や比表面積を少なくするために大きな粒子を用いたり、低沸点の溶剤あるいは反応性希釈材

の絶縁基材層と2つ以上の電極層をもち、各々の絶縁基材内に開けられたビアホール中に、平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、その比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ の導体フィラー80～92重量%と、エポキシ開環したエポキシ樹脂8～20重量%を含む導電性樹脂組成物が充填され、各電極層毎に電気的接続された構造を持つという構成を備えたものである。

【0020】前記構成においては、絶縁基材がアラミド繊維と熱硬化性樹脂の複合材であることが好ましい。また前記構成においては、絶縁基材がアラミド不織布とエポキシ樹脂の複合材であることが好ましい。

【0021】次に本発明の両面プリント基板の製造方法は、プリント基板の製造に用いられるプリブレグにあらかじめビアホールを形成し、このビアホールに、(a) 平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、その比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ の導体フィラー80～92重量%、

(b) 常温粘度 $15 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 以下で2ヶ以上のエポキシ基を含有した液状エポキシ樹脂8～20重量%、

(c) 硬化剤0.5～5重量%からなる組成物であって、その粘度が $2,000 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 以下でかつ揮発量が2.0重量%以下である導体ペースト組成物を充填した後、前記プリブレグの上下層に銅箔を挟んで加熱加圧後、銅箔をエッチングすることにより回路を形成することを特徴とする。

【0022】前記構成においては、プリブレグがアラミド繊維と熱硬化性樹脂の複合材であることが好ましい。また前記構成においては、プリブレグがアラミド不織布に熱硬化性エポキシ樹脂を含浸したシートであることが好ましい。

【0023】次に本発明の多層プリント基板の第1番目の製造方法は、プリント基板の製造に用いられるプリブレグにあらかじめビアホールを形成しこのビアホールに、(a) 平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、その比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ の導体フィラー80～92重量%、(b) 常温粘度 $15 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 以下で2ヶ以上のエポキシ基を含有した液状エポキシ樹脂8～20重量%、(c) 硬化剤0.5～5重量%からなる組成物であって、その粘度が $2,000 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 以下でかつ揮発量が2.0重量%以下である導体ペースト組成物を充填した後、両面プリント基板の上下に配置し、さらに前記プリブレグの最外層に銅箔を挟んで加熱加圧後、銅箔をエッチングすることにより回路を形成することを特徴とする。

【0024】前記構成においては、プリブレグがアラミド繊維と熱硬化性樹脂の複合材であることが好ましい。また前記構成においては、プリブレグがアラミド不織布に熱硬化性エポキシ樹脂を含浸したシートであることが好ましい。

【0025】次に本発明の多層プリント基板の第2番目の製造方法は、プリント基板の製造に用いられるプリブ

レグにあらかじめビアホールを形成しこのビアホールに、(a) 平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、その比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ の導体フィラー80～92重量%、(b) 常温粘度 $15 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 以下で2ヶ以上のエポキシ基を含有した液状エポキシ樹脂8～20重量%、(c) 硬化剤0.5～5重量%からなる組成物であって、その粘度が $2,000 \text{Pa} \cdot \text{sec}$ 以下でかつ揮発量が2.0重量%以下である導体ペースト組成物を充填した後、両面プリント基板を上下に配置し、加熱加圧して回路を形成することを特徴とする。

【0026】前記構成においては、プリブレグがアラミド繊維と熱硬化性樹脂の複合材であることが好ましい。また前記構成においては、プリブレグがアラミド不織布に熱硬化性エポキシ樹脂を含浸したシートであることが好ましい。

【0027】

【作用】前記した本発明によれば、特定性能を有する導電フィラーを特定性状を有するエポキシ樹脂中に分散することによって一液性無溶剤化した導体組成物を得、更にこの導体組成物をビアホールに充填することで信頼性の高いビアホール接続を有した両面プリント基板および多層プリント基板を得ることが出来るようになるものである。

【0028】まず、導体フィラーについて説明する。導体フィラーは本発明の目的から言って導体組成中に高濃度に含有される必要がある。その理由は、前記したように導体フィラー同士の接触確率を高めることによる接続ビアホールの低抵抗化および熱または機械的応力による基板歪みが加わった際にも導通信頼性を保持する必要があるからである。

【0029】導体フィラーを高濃度に分散させるためには、導体フィラーの平均粒径が $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあっても、その比表面積が小さい程よく、その値は $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ が適当であり、更に望ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ である。導体フィラーとしては、金、銀、パラジウムなどの貴金属のもの、または銅、ニッケル、錫、鉛などの卑金属のものが挙げられるが、これら2種以上を併用することも出来る。また、導体フィラーの形状についても球状、フレーク状等の上記特性を有するものであれば使用可能である。

【0030】特に銅粉末を導体フィラーとして用いることは、マイグレーションの抑制、経済的供給と価格の安定性の面から望ましい。しかし、銅粉末は一般に酸化され易いため、本目的でビアホール充填用として用いる場合には、銅粉末の酸化が導電性を阻害することとなるため銅粉末の酸素濃度は1.0重量%以下であることが好ましい。

【0031】次に、特定性状のエポキシ樹脂について説明する。一液で無溶剤型の導体組成物を形成するために、エポキシ樹脂としては液状樹脂が基本的に必要であ

エノール基材等が使える。加熱加圧する前はプリブレグといわれ、芯材のガラスクロスまたは不織布に未硬化の樹脂を含浸してある。

【0042】導電フィラーとしては、金、銀等の貴金属または銅、錫、ニッケル、鉛等の卑金属などほとんどのものが使用可能である。また、純粋な金属だけでなく合金やまたは、図5に示すような金属または絶縁性の核に導電性の材料で覆ったものも使用可能である。図5において501は球形の核であり、502は導電性材料であり核の表面を覆い導電性フィラーとしての役割を果たす。

【0043】図2(a)～(d)は本発明の両面基板の形成方法の工程図である。図2において積層基材201はプリブレグである。このプリブレグに貫通孔を明ける。一般にはドリルがよく使われるが、材料によってはレーザビームで加工することも可能である。図2(b)は、図2(a)を銅箔202ではさんだ状態を示している。図2(c)は、図2(b)に加熱加圧を加えた後の状態を示している。図2(c)は、プリブレグに開けた貫通孔に加熱加圧後に金属充填量が増えている状態を示している。プリブレグは圧縮されて厚みが薄くなり、且、樹脂が硬化している。導体ペースト203は圧縮された状態になっている。この状態の導体103が上下両面の電氣的接続の役割を果たす。図2(d)は表面の銅箔202を加工(エッチング等)して配線パターンを形成した後の状態を示している。加工後の銅箔102は回路導体となる。実用に供せられるプリント基板はこの後、半田レジストを塗布したり、文字や記号を印刷したり、挿入部品用の穴を開けるなどの工程があるが、ここでは本質ではないので省略する。

【0044】図3(a)、(b)は上記に述べた両面プリント基板の形成方法を繰り返し用いて多層プリント基板を作る工程を示している。図3(a)は芯になる両面プリント基板104の両側(上下面)に図2(a)の貫通孔に導体ペーストを充填したものを配置し、更に銅箔202をおいた状態を示している。この状態で、上下面から加熱加圧すれば図3(b)の多層プリント基板が得られ、すでにインナビアホール接続が出来上がっている。さらに上下面の銅箔をパターン状に加工すれば4層の多層プリント基板が完成する。以後、この工程を繰り返し、より層数の多い多層プリント基板を作ることが出来る。

【0045】図3の多層プリント基板の形成方法において、芯の両面プリント基板は本発明の両面プリント基板を用いたが、必ずしもその必要はなく、従来あるスルーホール両面プリント基板が使えることは容易にわかる。この場合、スルーホールの貫通孔は前もって埋めておいたほうがよい。ここでスルーホール基板とは、樹脂基板のことをいう。スルーホール基板ばかりでなくセラミックの基板等が使える。

【0046】図4は多層プリント基板の他の形成方法を示している。図4(a)においては、導体ペースト203を充填した加熱加圧前のプリブレグ201を2枚の両面プリント基板104ではさんでいる。この状態で加熱加圧し、図4(b)の4層の多層プリント基板を得ることが出来る。4層ばかりでなく、複数枚の両面プリント基板を用意し、前記の導電フィラーを充填した加熱加圧前の積層基材を各両面プリント基板の間に挟んで加熱加圧すればより多層の多層プリント基板を得ることが出来る。

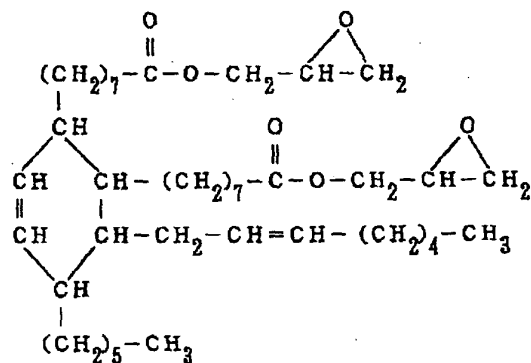
【0047】図4の多層プリント基板の形成方法において、両面プリント基板は本発明の両面プリント基板を用いたが、必ずしもその必要はなく、従来あるスルーホール両面プリント基板が使える。スルーホール基板ばかりでなくセラミックの基板等が使える。

【0048】以下の実施例において、エポキシ樹脂の内容は次の通りである。

- (1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量184～194 g/e q)
- (2) ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピコート807 油化シェルエポキシ製、エポキシ当量160～175 g/e q)
- (3) 脂環式エポキシ樹脂(ST-1000 東都化成製、エポキシ当量200～220 g/e q)
- (4) アミン型エポキシ樹脂(ELN-125 住友化学工業製、エポキシ当量110～130 g/e q)
- (5) ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ樹脂(エポキシ当量390～470 g/e q)。なお本実施例においては、グリシジルエステル系エポキシ樹脂ともいう。構造式は下記の式(化1)の通りである。

【0049】

【化1】



【0050】(実施例1) 本発明の第1の実施例では図1に示すようにプリブレグとしては200μmの厚みのアラミド・エポキシシート(帝人(株)製TA-01)を使用し、このプリブレグの片面に厚み20μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを接着剤を用いて張り合わせ、ドリルを用いてこの基材に直径0.2mmの貫

実施例	樹脂	ペースト粘度 Pa・sec	揮発量 重量%	ビア抵抗 $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$
1	ビスフェノールA型	1,600	0.16	0.4
2	ビスフェノールF型	800	0.15	0.4
3	脂環式エポキシ	200	0.80	0.7
4	アミン型エポキシ	60	0.80	0.6
5	グリシジルエステル系	80	0.40	0.4

【0058】穴開け加工を施したプリブレグにこのペーストを充填した後、銅箔102をプリブレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成し、公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0059】表2にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホールの接続抵抗値を示す。いずれのペーストを用いても比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。

【0060】また、図6にヒートサイクル試験(-55℃~125℃各30分)の1000サイクルまでのビアホール抵抗値の変化を示す。各ペーストのサンプルのビアホール抵抗値の変化は初期抵抗値に対して10%以下であり、ビアホールの信頼性が損なわれていない。特に、グリシジルエステル系においては変化率は1%以下で

あり、樹脂が可とう性を有することに起因して熱衝撃に對し変化が少なく、ビアホール接続信頼性がきわめて良好であった。

【0061】(実施例3)第3の実施例では、第1の実施例と同様に、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリブレグに、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2 $\mu$ mの銅粉を85重量%と、A群(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂)とB群(脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、またはダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ樹脂)の2種類の樹脂をブレンドした総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト系硬化剤(MY-24)3重量%を三本ロールにて混練したものを充填した。表3にビアホール充填用ペーストの室温におけるE型粘度計で0.5rpmの回転で測定したときの粘度を示す。

【0062】

【表3】

実施例	樹脂A 重量%	樹脂B 重量%	ペースト粘度 Pa・sec	ビア抵抗 $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$
1	ビスA型 50	脂環式 50	720	0.8
2	50	アミン型 50	640	0.8
3	75	グリシジルエステル 25	1,060	0.5
5	50	50	660	0.5
6	25	75	380	0.4
7	ビスF型 75	グリシジルエステル 25	620	0.5
9	50	50	400	0.4
10	25	75	220	0.4

【0063】このペーストが充填されたプリブレグに、銅箔102をプリブレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成し、公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0064】表3にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホールの接続抵抗値を示す。いずれのペーストを用いても比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。

【0065】また、図7にヒートサイクル試験(-55℃~125℃各30分)の1000サイクルまでのビアホール抵抗値の変化を示す。各ペーストのサンプルのビアホール抵抗値の変化は初期抵抗値に対して10%以下

実施例	金属	硬化剤	ペースト粘度 Pa・sec	揮発量 重量%	ビア抵抗 $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$
1	銅	ジシアンジアミド	520	0.32	0.4
2		酸無水物	200	1.50	0.5
3		アミンアダクト(MY-24)	520	0.50	0.4
4		アミンアダクト(PH-23)	500	0.42	0.4
5	銅	ジシアンジアミド	380	0.35	0.4
6		酸無水物	120	1.55	0.5
7		アミンアダクト(MY-24)	430	0.50	0.4
8		アミンアダクト(PH-23)	450	0.40	0.4

【0072】ペーストが充填されたプリプレグに、銅箔102をプリプレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成し、公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0073】表5にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホールの接続抵抗値を示す。硬化剤の種類に関わらず、いずれのペーストを用いても比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。

【0074】(実施例6)第6の実施例では、第1の実施例と同様に、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリ

プレグに、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2 $\mu$ mの銅粉を85重量%と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル化したエポキシ樹脂の重量比を25対75に2種類の樹脂をブレンドした総量8～14.5重量%と、硬化剤として0.5～7重量%の無水フタル酸、またはアミンアダクト系硬化剤(MY-24)を三本ロールにて混練し、これを充填した。表6にビアホール充填用ペーストの室温の粘度と、昇温速度10℃/分で300℃まで加熱したときのペーストの揮発量を示す。

【0075】

【表6】

実施例	硬化剤	硬化剤量 重量%	ペースト粘度 Pa・sec	揮発量 重量%	ビア抵抗 $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$
1	酸無水物	0.5	160	0.60	0.8
2		3.0	120	1.56	0.5
3		5.0	120	1.95	0.4
4		7.0	110	2.34	—
5	アミンアダクト	0.5	180	0.40	0.4
6		3.0	450	0.40	0.4
7		5.0	850	0.38	0.5
8		7.0	2,400	0.35	20.0

\*印は本発明の請求の範囲外の比較例

【0076】ペーストが充填されたプリプレグに、銅箔102をプリプレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成し、公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0077】表6にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホールの接続抵抗値を示す。硬化剤の重

量比に関わらず、いずれのペーストを用いても比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。しかしアミンアダクト硬化剤のような固体の粉体では添加量が多くなるとペースト粘度が高くなり、硬化剤が5重量%を超える添加ペーストではビアホール充填が困難であり、また酸無水物のような揮発性が高いものでは、その揮発

実施例	粉体	形状	平均粒径 $\mu\text{m}$	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	分散剤	配合量 重量%	ペースト粘度 $\text{Pa}\cdot\text{sec}$	ビア抵抗 $\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$
*1	銅	球	0.1	5.83	ブリアー	0.20	2,350	4.7
2			0.2	3.14			1,520	1.2
3			0.5	1.35			850	0.4
4			1.0	0.62			480	0.3
5			2.0	0.30			390	0.3
6			5.0	0.18			270	0.4
7			10.0	0.10			80	0.6
8		ブリアー	20.0	0.13			90	1.3
*9			30.0	0.07			30	10.3
10	金	球	2.0	0.40			470	0.3
11	銅	球	1.0	0.66			820	0.5
*12			2.0	0.35		0	500	0.4
13						0.01	470	0.4
14						0.20	420	0.4
15						0.50	410	0.5
16						1.50	380	0.8
*17						2.00	350	2.3
18					ブリアー	0.20	450	0.4
19					ブリアー	0.20	460	0.4
20			3.0	0.26	ブリアー	0.20	300	0.4
21		ブリアー	10.0	0.20			370	1.5
22	ニッケル	ブリアー	5.0	0.32			610	2.0

\*印は本発明の請求の範囲外の比較例

【0089】ペーストが充填されたブリブレグに、35  $\mu\text{m}$ の銅箔102をブリブレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50  $\text{kg}/\text{cm}^2$ で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成した。

【0090】本発明の請求項の範囲外であるペースト粘度が2,000  $\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以上のものは高粘度のためビアホールへの充填作業性が困難である。以上のような方法を用いて形成した両面銅張板を公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0091】表8にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホールの接続抵抗値を示す。いずれのペーストを用いても比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。ここで実施例で用いた金属のそれぞれの固有抵抗値は、銀(1.6  $\times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ )、金(2.3  $\times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ )、銅(1.7  $\times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ )、ニッケル(6.8  $\times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ )である。

【0092】また、図8にE型粘度計にて回転数を変えてペーストにシアをかけたときのペースト粘度変化について示す。ペーストとしては、シアのない状態より印刷時の高シア下で粘度が低下するものが、ペースト

の充填性として望ましい。分散剤を添加しないものは、シアをかけると粘度が増大し、ペースト充填が難しい。それに対して分散剤を添加したものは、高シア時には粘度の上昇は少なく、また添加量が0.5重量部を越えるものは、高シア下において粘度が低下して、充填が容易となる。しかし、分散剤の添加量が2.0重量%以上では、金属粒子の接続を阻害し、ビア接続抵抗が上昇した。

【0093】(実施例10)第9の実施例と同様に、第10の実施例では、直径0.2mmの貫通孔を形成したブリブレグに、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2  $\mu\text{m}$ の銅粉を85重量%と、樹脂として12重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピコート807 油化シェルエポキシ製)、脂環式エポキシ樹脂(ST-1000 東都化成製)、アミン型エポキシ樹脂(ELN-125 住友化学工業製)、またはダイマー酸をグルシジルエステル化したエポキシ樹脂、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(PN-23 味の素製)3重量%および分散剤として、金属、樹脂、硬化剤の総重量に対して0.2重量%のリン酸エステル(ブライサーフ 第一工業製薬製)を三本ロールにて混練し、これを充填した。表9にビアホ



リブレグに、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2  $\mu\text{m}$ の銀粉または銅粉を75～92.5重量%と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とダイマー酸をグルシジルエステル化したエポキシ樹脂の重量比を25対75に2種類の樹脂をブレンドした総量4.5～22重量%と、硬化剤としてアミンダクト硬化剤(MY-24)3重量%および分散剤として、金属、樹脂、硬化剤の総重量

に対して0.2重量%のリン酸エステル(プライサーフ 第一工業製薬製)を三本ロールにて混練した。表11にピアホール充填用ペーストの室温における粘度を示す。

【0102】

【表11】

実施例	金属 (重量%)	樹脂	ペースト粘度		ピア抵抗 ×10 <sup>-5</sup> Ωcm
			(重量%)	Pa・sec	
1	銀 80.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	17	250	0.7
2	銀 85.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	12	480	0.4
*3	銅 75.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	22	40	5.0
4	銅 80.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	17	180	0.7
5	銅 85.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	12	380	0.4
6	銅 90.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	7	890	0.4
7	銅 92.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	5	1,450	0.3
8	銅 92.5	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	4.5	1,880	0.4
*9	銅 93.0	ビスフェノール-A(25重量%) +グリシジルエステル(75重量%)	4	2,680	-

(備考) \*印は比較例を示す。

【0103】このペーストが充填されたリブレグに、銅箔102をリブレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50 kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成し、公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0104】表11にそれぞれのペーストを用いたときの、インナピアホールの接続抵抗値を示す。いずれのペーストを用いても比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られ、本発明の請求の範囲外の組成においては、金属の含有量が80重量%以下では、導体金属が不足し、ピアホール抵抗値が大きい。また金属含有量が92.5重量%以上ではペースト粘度が高くなりピアホール充填性が困難である。

【0105】(実施例13)第13の実施例では、第8の実施例と同様に、直径0.2mmの貫通孔を形成した

リブレグに、導電ペーストの金属粒子として平均粒径2  $\mu\text{m}$ の銀粉または銅粉を85重量%と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とダイマー酸をグルシジルエステル化したエポキシ樹脂の重量比を25対75に2種類の樹脂をブレンドした総量12重量%と、硬化剤として3重量%のジシアンジアミド(DICY7油化シェルエポキシ製)、または酸無水物(リカシッドMH 新日本理化学製)、アミンダクト硬化剤(PN-23、MY-24味の素製)および分散剤として、金属、樹脂、硬化剤の総重量に対して0.2重量%のリン酸エステル(プライサーフ 第一工業製薬製)を三本ロールにて混練し、充填した。表12にピアホール充填用ペーストの室温(25℃)における粘度と、昇温速度10℃/分で300℃まで加熱したときのペーストの揮発量を示す。

【0106】

【表12】

える添加ペーストではビアホール充填が困難であり、また酸無水物のような揮発性が大きいものでは、その揮発量が2重量%を超えるものは基材と電極の膨れにより十分な両面銅張板が得られない。

【0113】(実施例15)第15の実施例では、第8の実施例と同様に、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリブレグに、導電ペーストの金属粒子として表面酸素濃度が異なる平均粒径2 $\mu$ mの銅粉を85重量%と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とダイマー酸をグルシジルエステル化した系エポキシ樹脂の比を25対75に2種類の樹脂をブレンドした総量12重量%と、硬化剤として3重量%のアミンアダクト硬化剤(MY-24)および分散剤として、金属、樹脂、硬化剤の総重量に対して0.2重量%のリン酸エステル(プライサーフ 第一工業製薬製)を三本ロールにて混練し、これを充填した。表14にビアホール充填用ペーストの室温の粘度を示す。

【0114】

【表14】

実施例	表面酸素量 重量%	ペースト粘度 Pa·sec	ビア抵抗 $\times 10^{-5} \Omega \text{cm}$
1	0.2	400	0.3
2	0.5	410	0.3
3	1.0	430	0.5
* 4	1.2	580	2.5

\*印は本発明の請求の範囲外の比較例

【0115】ペーストが充填されたプリブレグに、銅箔102をプリブレグの上下面に張り合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して両面銅張板を形成し、公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成した。

【0116】表14にそれぞれのペーストを用いたときの、インナビアホールの接続抵抗値を示す。銅の表面酸素濃度が1.0重量%以下のペーストでは比抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらも導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。しかし表面酸素濃度の増大とともに、インナビアホール接続抵抗が高くなり、その量が1.0重量%を超えると急激に抵抗値が増大し導体の固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られない。

【0117】(実施例16)導電ペーストの金属粒子として平均粒径2 $\mu$ mの銅粉を85重量%と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とダイマー酸をグルシジルエステル化したエポキシ樹脂の比を25対75に2種類の樹脂をブレンドした総量12重量%と、硬化剤として3重量%のアミンアダクト硬化剤(MY-24)および分散剤

として、金属、樹脂、硬化剤の総重量に対して0.2重量%のリン酸エステル(プライサーフ 第一工業製薬製)を三本ロールにて混練したものを用いて、接続抵抗を測定するためのパターンが形成されているアラミド・エポキシ両面基板2枚の間に、上記のペーストを直径0.2mmの貫通孔を形成したプリブレグに充填したアラミド・エポキシプリブレグをはさみ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して4層プリント基板を形成した。

【0118】4層基板の2、3層間に形成されたインナビアホールの接続抵抗は、実施例1と同様の抵抗値を示した。同様に6層プリント基板においても、4層と同じ接続抵抗値で、同様の信頼性が得られた。

【0119】また、上記のペーストを用いて実施例8と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板1枚の両側に、上記のペーストを直径0.2mmの貫通孔を形成したプリブレグに充填した2枚のアラミド・エポキシプリブレグをはさみ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して4層プリント基板を形成した方法においても、同等のビアホールの接続抵抗が得られた。さらにこの方法を用いて作製した6層プリント基板においても、同様の信頼性が得られた。

【0120】また実施例8と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板の代わりに回路形成されたセラミック基板を用いても同様のビアホール接続抵抗の信頼性が得られた。

【0121】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のビアホール充填用ペーストを用いた両面プリント基板とその形成方法およびそれを用いた多層基板によればスルーホールメッキ技術を用いることなく簡便にインナ・ヴァイア・ホールを備えた両面プリント基板を実現することができ、その多層化も容易に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における両面プリント基板を示す構造断面図

【図2】同実施例における両面プリント基板の形成方法の工程図

【図3】同実施例における多層プリント基板の形成方法の工程図

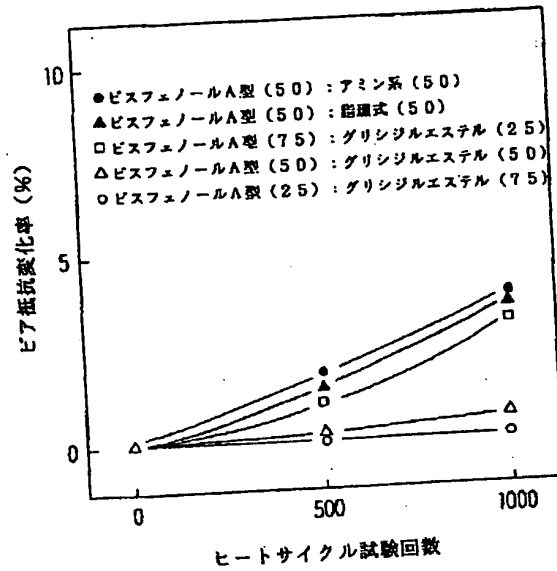
【図4】同実施例における多層プリント基板の他の形成方法の工程図

【図5】同実施例におけるプリント基板に用いた導電性粒子の構造図

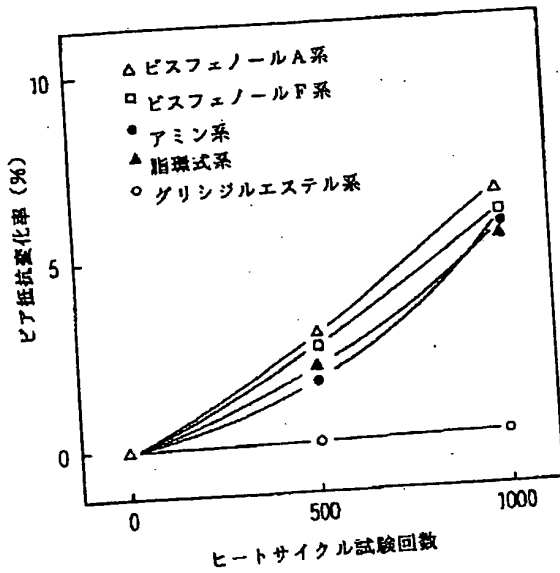
【図6】同実施例におけるプリント基板に各エポキシ樹脂を含むペーストで作製したビアホール接続抵抗値のヒートサイクル試験における変化と試験回数との関係を示す図

【図7】同実施例におけるプリント基板に配合組成が異

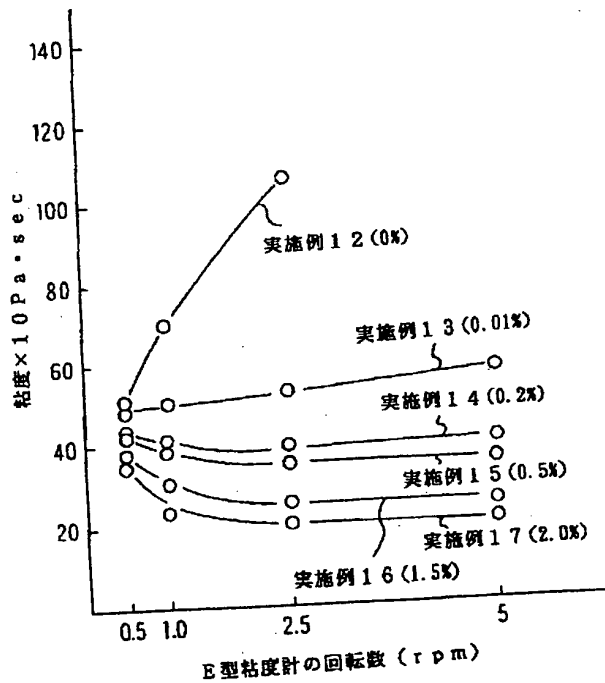
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 J 5/04

5/24

C 08 K 3/08

識別記号

CFC

CFC

庁内整理番号

7310-4F

7310-4F

F I

技術表示箇所